

13632577 USA 6-2
4
J1017 U.S. PT 10/083372
02/27/02

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 9月27日

出願番号
Application Number:

特願2001-297422

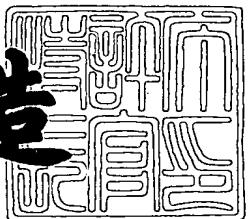
出願人
Applicant(s):

株式会社東芝

2001年10月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3094668

【書類名】 特許願

【整理番号】 13B0170271

【提出日】 平成13年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/34

【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 河野 龍興

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 高見 則雄

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100081732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大胡 典夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100075683

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹花 喜久男

【選任した代理人】

【識別番号】 100084515

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇治 弘

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 94051

【出願日】 平成13年 3月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009427

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001435

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解された電解質と、前記非水溶媒中に添加された高分子材料を含有する非水電解液において、20℃における前記非水電解液の粘度が、7cP以上30000cP以下の流体であることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解された電解質と、前記非水溶媒中に添加された高分子材料を含有する非水電解液において、20℃における前記非水電解液が非ニュートン性を示す流体であることを特徴とする非水電解液。

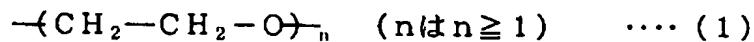
【請求項3】 前記非水電解液において、20℃における見かけ粘度は、せん断速度の増加とともに減少する流体であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液。

【請求項4】 前記非水電解液の20℃における見かけ粘度は、せん断速度 20 s^{-1} において7cP以上、10000cP以下であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液。

【請求項5】 非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解された電解質と、前記非水溶媒中に添加された高分子材料を含有する非水電解液において、20℃における前記非水電解液でのイオン伝導度 σ (10^{-3} S/cm) と粘度 η (cP) の比 p ($p = \sigma / \eta$) が $p < 0.1$ である非水電解液。

【請求項6】 γ -ブチロラクトンを含有する非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解された電解質と、前記非水溶媒中に添加された式(1)で表される構造を含む高分子材料とを具備し、前記高分子材料の含有量が0.01重量%以上10重量%未満であることを特徴とする非水電解液。

【化1】



【請求項7】 前記高分子材料の平均分子量は、 1×10^3 以上 1×10^8 以

以下の範囲内にあることを特徴とする請求項6記載の非水電解液。

【請求項8】 非水溶媒中に電解質を添加した非水電解液において、0.01重量%以上10重量%未満の添加で、20℃における前記非水電解液の粘度を、7cP以上、30000cP以下にする高分子材料を前記非水溶媒に添加したことと特徴とする請求項6記載の非水電解液。

【請求項9】 活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極と、前記正極および負極との間に挟まれる電解液とを具備する非水電解液二次電池において、前記電解液は、ターブチロラクトンを含有する非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解された電解質と、前記非水溶媒中に添加された前記式(1)で表される構造を含む高分子材料とを有し、前記高分子材料の含有率が0.01重量%以上10重量%未満であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項10】 活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極と、前記正極および負極との間に挟まれる非水電解液とを具備する非水電解液二次電池において、0.01重量%以上10重量%未満の添加で、20℃における前記非水電解液の粘度を、7cP以上、30000cP以下にする高分子材料を前記非水溶媒に添加したことを特徴とする請求項9記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極と、前記正極および負極との間に挟まれる電解液とを具備する非水電解液二次電池において、非水電解液は非水溶媒と、非水溶媒中に溶解された電解質と、非水溶媒中に添加された高分子材料とからなり、20℃における前記非水電解液が非ニュートン性を示す流体であること特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項12】 活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極と、前記正極および負極との間に挟まれる電解液とを具備する非水電解液二次電池において、20℃における前記非水電解液でのイオン伝導度 σ (10^{-3}S/cm) と粘度 η (cP) の比 P ($P = \sigma / \eta$) が $P < 0.1$ であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項13】 前記非水電解液中に高分子材料を添加した非水電解質を含むことを特徴とする請求項12記載の非水電解液二次電池。

【請求項14】 前記非水電解液は、多孔質材料からなるセパレータの細孔中に保持されて前記正極および負極との間に挟まれることを特徴とする請求項9、11、12のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在携帯電話などの携帯機器向けの非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池は、正極、負極、および電解液を含有したセパレータとを有しており、正極にリチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒、セパレータに多孔質膜が用いられている。

【0003】

非水電解液は非水溶媒中に電解質を溶解したものであり、通常、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンからなる混合液などの低粘度、低沸点材料が使用される。

【0004】

一方、非水電解液二次電池は、密閉容器などに収納した状態で携帯機器などに搭載される。その際に、非水電解液が密閉容器から漏出してしまうという問題が生じる。

【0005】

このような問題に対し、イオン伝導性の材料として非水電解液を使用せずに、電解質を含有するゲル状電解質の提案がなされて液漏れが改善された（例えば特開2000-315523号公報）。

【0006】

しかしながら、ゲル状電解質中には多量の高分子材料が含有されているため、この母材である樹脂によって電解質の移動が著しく妨げられ、非水電解液単体の場合と比較してイオン伝導性が著しく低下してしまう。また液体に比べて電極との接触性が低下するため、電極界面での抵抗が大きくなり、非水電解液二次電池の放電特性を低下させてしまうという不都合があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、液漏れなどを防止するために非水電解液を含有したゲル状電解質を使用した非水電解液二次電池は、十分な放電特性を得ることができなかつた。

【0008】

本発明は、このような問題に鑑みて為されたものであり、放電特性が高く、かつ液漏れを抑制した非水電解液および非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

さらに電解液を電極表面に均一に分布させることができ、かつイオン導電性が低下しない非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解された電解質と、前記非水溶媒中に添加された高分子材料を含有する非水電解液非水電解液において、20°Cにおける前記非水電解液の粘度が、7cP以上30000cP以下の流体であることを特徴とする非水電解液にある。

【0011】

さらに、非水溶媒中に電解質と高分子材料を添加した非水電解液において、20°Cにおける前記非水電解液が非ニュートン性を示す流体であることを特徴とする非水電解液にある。

【0012】

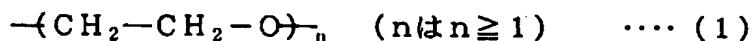
また、非水溶媒中に電解質と高分子材料を添加した非水電解液において、2

0°Cにおける前記非水電解液でのイオン伝導度 σ (10^{-3}S/cm) と粘度 η (c p) の比 p ($p = \sigma / \eta$) が $p < 0.1$ である非水電解液にある。

【0013】

さらに、活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極と、前記正極および負極との間に挟まれる電解液とを具備する非水電解液二次電池において、前記電解液は、 γ -ブチロラクトンを含有する非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解された電解質と、前記非水溶媒中に添加された式(1)で表される構造を含む高分子材料とを有し、前記高分子材料の含有率が0.01重量%以上10重量%未満であることを特徴とする非水電解液二次電池にある。

【化2】



さらに、活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極と、前記正極および負極との間に挟まれる非水電解液とを具備する非水電解液二次電池において、0.01重量%以上10重量%未満の添加で、20°Cにおける前記非水電解液の粘度を、7 c p以上、30000 c p以下にする高分子材料を前記非水溶媒に添加したことを特徴とする非水電解液二次電池にある。

【0014】

さらに、本発明は、活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極と、前記正極および負極との間に挟まれる電解液とを具備する非水電解液二次電池において、非水電解液は非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解された電解質と、前記非水溶媒中に添加された高分子材料とからなり、20°Cにおける前記非水電解液が非ニュートン性を示す流体であること特徴とする非水電解液二次電池にある。

【0015】

さらに、活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極と、前記正極および負極との間に挟まれる電解液とを具備する非水電

解質二次電池において、20°Cにおける前記非水電解液でのイオン伝導度 σ (10⁻³S/cm) と粘度 η (cP) の比 p ($p = \sigma / \eta$) が $p < 0.1$ であることを特徴とする非水電解液二次電池にある。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、イオン伝導性の材料として、ゲル状電解質を使用せずに、高粘度の非水電解液を使用することで、電池からの媒体の漏出を防ぐことができると考え、銳意研究を進めた結果、非水溶媒としてヤーブチロラクトンを使用した非水電解液に、数重量%のポリエチレンオキサイドを添加することで非水電解液の粘性を極めて大きくすることが可能になることを確認した。すなわち、非水溶媒に応じて適宜選択された高分子材料を非水電解液中に添加することで、微量の高分子化合物の添加で非水電解液の粘性を上げることが可能になり、その結果、非水電解液中の電解質の移動を抑制し、非水電解液二次電池の電池特性を向上させつつ、非水電解液の電池からの漏出を防止することが可能になることを確認した。

【0017】

さらに、本発明者らは、従来用いられている電解液はニュートン性を示す流体であったため、サイクル中に電池内での電解質の不均一分布が生じ、それに伴う電極の歪みが問題となっていたことに鑑み、高粘度の非水電解液の使用、すなわち20°Cにおいて非ニュートン性を示す流体を用いることにより、サイクル中も非水電解液二次電池内で均一に分布させることができ、電極の歪みを抑制することが可能になることを確認した。

この非ニュートン流体では下記モデルに適応するものが特に望ましい。

1) ビンガムモデル

流体にかかるせん断応力 τ が降伏応力 τ_y よりも大きい場合にのみ流体の変形が生じ、 τ と流体のせん断速度 γ の間には次の関係が成立する流体である。

$$\tau > \tau_y \text{ の場合: } \tau = \tau_y + \eta_0 \gamma = \tau_y + \eta_0 d u / d y$$

$$\tau > \tau_y \text{ の場合: } \gamma = d u / d y = 0$$

2) 指数法則モデル

次の関係が成立する流体である。

$$\tau = K \gamma^n = K (d u / d y)^n$$

$n > 1$ の流体をダイラタント流体、 $n < 1$ の流体を擬塑性流体とする。 $n < 1$ の場合には、せん断応力 τ とせん断速度 γ の傾きは、 γ が大きくなるほど緩やかになる。 γ の大きな領域において流動曲線を近似し、 $\gamma = 0$ にて有限のせん断応力である見かけの塑性が現れるため、 $n < 1$ の指数法則流体を擬塑性流体とする。

3) ハーシェルーバルキー (Herschel-Bulkey) モデル

ビンガムモデルと指数モデルを組み合わせたモデルであり、次式で表される。

$$\tau = \tau_y + K \gamma^n = \tau_y + K (d u / d y)^n$$

また非ニュートン流体においては、見かけの粘度は、せん断速度の増加とともに減少する場合 (shear thinning) と増加する場合 (shear thickening) とに分けられる。本発明の非水電解液においては、せん断速度の増加とともに減少する shear thinning であることが望ましい。またビンガム塑性流体や擬塑性流体 ($n < 1$ の指数法則流体) であることが望ましい。

【0018】

さらに、従来用いられている電解液は低粘度の流体であり、サイクル中に電池内で電解液の偏りが生じるため、電極上での不均一反応が生じる問題があった。それは、従来の有機電解液を用いるリチウムイオン電池においては電解液のイオン伝導度 σ (10^{-3} S/cm) を大きくし、かつ粘度 η (c P) を小さくする、つまりこれらの比である p ($p = \sigma / \eta$) を大きくすることが電池の特性を向上させる要因とされてきたことによる。

【0019】

本発明者らは、高いイオン伝導度を有した高粘度の非水電解液を用いることで、電極上での均一反応が可能である考察に基づき、非水電解液でのイオン伝導度 σ (10^{-3} S/cm) と粘度 η (c P) の比 p ($p = \sigma / \eta$) が $p < 0.1$ である非水電解液を有する非水電解液二次電池を開発し、電極上で均一に反応させ、反応抵抗を著しく抑制することが可能になることを確認した。 p の範囲は 0.0001 以上 0.1 未満が望ましく、好ましくは 0.0005 以上 0.08 以下の範囲であり、さらに好ましくは 0.001 以上 0.05 以下の範囲である。

【0020】

以下、本発明の非水電解液二次電池をより詳細に説明する。

【0021】

図1は本発明の非水電解液二次電池の一例を示す薄型リチウムイオン二次電池の断面図であり、図2は図1中のAの部分を拡大した拡大断面図である。図1に示すように、例えばフィルムからなる外装材1と、この外装材によって包囲された電極群2とを有している。電極群2は、正極、セパレータおよび負極からなる積層物が偏平形状に捲回された構造をしている。

【0022】

図2に示すように、扁平形状に捲回された電極群2は、セパレータ3、正極12、セパレータ3、負極13、セパレータ3、正極12、セパレータ3、および負極13が、図面下側から順番に積層されたものからなる。

【0023】

また、負極13は、負極層6、負極集電体7および負極層6をこの順番で積層した3層構造をしており、正極12は、正極層4、正極集電体5および正極層4をこの順番で積層した3層構造をしている。ただし、最外層の負極12は図面下側から負極層6および負極集電体7との2層構造であり、最外層側では負極集電体7は接着層8を介して外装材1に接着されている。また、外装材1内には非水電解液が注入されて、セパレータ中に保持されている。

【0024】

帯状の正極リード10は、一端が前記電極群2の前記正極集電体5に接続され、かつ他端が前記外装材1から延出されている。一方、帯状の負極リード11は、一端が前記電極群2の前記負極集電体7に接続され、かつ他端が前記外装材1から延出されているこのような電極群を外装材に収納した後、非水電解液を注入し、封口等を行うことにより薄型の非水電解液二次電池を製造することができる。

【0025】

以下、このような非水電解液二次電池の各構成をより詳細に説明する。

【0026】

(1) 正極

正極は、正極用の集電体と、この集電体の片面もしくは両面に形成された正極層とを有している。集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0027】

正極層は正極活物質を含有しており、通常はさらに導電剤および結着樹脂とを含有した混合材料で形成される。正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、 LiCoO_2 ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 ）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0028】

導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。結着剤は、活物質を集電体に保持させ、かつ活物質同士をつなぐ機能を有する。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0029】

(2) 負極

負極は、負極用の集電体と、この集電体の片面もしくは両面に形成された負極層とを有している。

【0030】

負極用の集電体は、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0031】

負極層は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料を含有しており、通常はさらに導電剤および結着樹脂とを含有した混合材料で形成される。リチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料としては、黒鉛、コークス、炭素纖維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素纖維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素纖維が容量や充放電サイクル特性が高くなり好ましい）に500～3000°Cで熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料等を挙げることができる。中でも、前記熱処理の温度を2000°C以上にすることにより得られ、(002)面の面間隔 d_{002} が0.340 nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解液二次電池は、電池容量および大電流放電特性を大幅に向上することができる。前記面間隔 d_{002} は、0.336 nm以下であることが更に好ましい。

【0032】

リチウムイオンを吸蔵・放出する材料としては、他にも、アルミニウム、マグネシウム、スズ、珪素等の金属か、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物から選ばれる金属化合物や、リチウム合金を含むものであってもよい。金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物等を挙げることができる。金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物等を挙げることができる。金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。

【0033】

リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合

金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。

【0034】

接着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（E P D M）、スチレン-プタジエンゴム（S B R）、カルボキシメチルセルロース（C M C）等を用いることができる。

【0035】

炭素質物及び接着剤の配合割合は、炭素質物90～98重量%、接着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。

【0036】

(3) セパレータ

セパレータは、正極と負極との短絡を防ぐためのものであり絶縁性材料で形成される。また、セパレータ中には非水電解液が保持され、電極間でのリチウムイオンの移動ができるよう細孔が設けられた多孔質シートが使用される。

【0037】

多孔質シートとしては、例えば、多孔質フィルム、もしくは不織布を用いることができる。前記多孔質シートは、例えば、ポリオレフィン及びセルロースから選ばれる少なくとも1種類の材料からなることが好ましい。前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0038】

多孔質シートの厚さは、30μm以下にすることが好ましい。厚さが30μmを越えると、正負極間の距離が大きくなつて内部抵抗が大きくなる恐れがある。また、厚さの下限値は、5μmにすることが好ましい。厚さを5μm未満にすると、セパレータの強度が著しく低下して内部ショートが生じやすくなる恐れがある。厚さの上限値は、25μmにすることがより好ましく、また、下限値は10μmにすることがより好ましい。

【0039】

多孔質シートは、気孔率が30~60%の範囲の多孔質材料を使用することが望ましい。気孔率が30%未満の場合多孔質シート中に保持される電解液の量が少なくなりイオン伝導性が低下する。気孔率が60%を超えると機械的な強度が不十分となる。

【0040】

なお、イオン伝導材料としてゲル状電解質を使用する場合には、ゲル状電解質を多孔材料の気孔中に形成することは困難なため、ゲル状電解質を直接電極間に挟まなければならないが、イオン伝導材料として非水電解液を使用した場合には機械的な強度の高い多孔質材料の気孔中に保持させることができ。そのため電極間の短絡等を防止することも可能になる。

【0041】

(4) 非水電解液

非水電解液は、非水溶媒と、非水電解液に溶解された電解質および高分子材料とを有している。

【0042】

4-1) 電解質

非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[(LiN(CF₃SO₂)₂]などのリチウム塩(電解質)が挙げられる。中でもLiPF₆あるいはLiBF₄を用いるのが好ましい。電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0モル/リットルとすることが望ましい。

【0043】

4-2) 非水溶媒

非水溶媒は、使用される高分子材料に応じて適宜選択され、選択された高分子材料を微量添加することでその粘性が向上する。例えば、高分子材料としてポリエチレンオキサイドを使用する場合の非水溶媒について説明する。非水溶媒は、 γ -ブチロラクトン(BL)を含有する有機溶媒が使用される。BL単独の非水

溶媒を使用することもできるが、BLを主体とする混合非水溶媒を使用することが好ましく、具体的にはBLが50vo1%～95vo1%含有される混合非水溶媒を使用することが好ましい。

【0044】

非水溶媒中のBLの比率が50vo1%よりも少ないと高温時にガスが発生しやすくなる恐れがある。BLの比率が95vo1%を超えると負極とBLとの反応が生じるため、充放電サイクル特性が低下する。例えば、負極に炭素質物を使用した場合、炭素質物とBLとが反応して非水電解液の還元分解が生じ、負極の表面に充放電反応を阻害する被膜が形成される。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出し、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下して、充放電サイクル特性の低下を招く。

【0045】

非水溶媒中のBLのより好ましい比率は、60体積%以上、95体積%以下である。この範囲にすることによって、高温貯蔵時のガス発生を抑制する効果をより高くすることができると共に、-20℃付近の低温環境下での放電容量をより向上することができる。更に好ましい範囲は65体積%以上、90体積%以下である。BLと混合される非水溶媒としては、環状カーボネートが負極の充放電効率を高める点で望ましい。さらに鎖状カーボネート、鎖状エーテル、環状エーテル等の低粘度溶媒を20体積%以下含んでもよい。

【0046】

環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ビニレンカーボネート(VC)、トリフロロプロピレンカーボネート(TFPC)等が望ましい。特に、BLと混合される溶媒としてECを用いると、充放電サイクル特性と大電流放電特性を大幅に向上することができる。また、BLと混合する他の溶媒としては、PC、VC、TFPC、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)及び芳香族化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる第3溶媒とECとの混合溶媒であると、充放電サイクル特性を高める点で望ましい。

【0047】

より具体的な混合非水溶媒の組成例としては、BLとEC、BLとPC、BLとECとDEC、BLとECとMEC、BLとECとMECとVC、BLとECとVC、BLとPCとVC、あるいはBLとECとPCとVCである。

【0048】

BLとECとの混合非水溶媒を使用する場合、ECの体積比率は5 v o 1 %～40 v o 1 %とすることが好ましい。ECの比率を5体積%未満にすると、負極表面を保護膜で緻密に覆うことが困難になる恐れがあるため、負極とBLとの反応が生じ、充放電サイクル特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。一方、ECの比率が40体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなつてイオン伝導度が低下する恐れがあるため、充放電サイクル特性、大電流放電特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。ECの比率の更に好ましい範囲は、10～35体積%である。

【0049】

また、混合非水溶媒の成分としてDEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類を使用した場合は、負極の表面に緻密な保護膜を形成し、負極の界面インピーダンスを低下させる作用をなす。この溶媒の添加量は、特に限定されるものではなく、この作用が生じるような量に設定される。但し、混合非水溶媒中でのこれらの成分の比率が10体積%を超えると、高温環境下で非水電解液が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になるか、あるいは非水電解液の粘度が高くなつてイオン導電率が低下する恐れがある。このため、混合非水溶媒中でのこれらの成分の体積比率は、10体積%以下とすることが望ましい。更に好ましい体積比率は、2体積%以下である。また、体積比率の下限値は、0.001体積%にすることが好ましく、更に好ましい下限値は0.05体積%である。

【0050】

前述した混合非水溶媒の組成の中で特に、50体積%より多く、95体積%以下のBLに、EC及びVCを添加した混合非水溶媒が好ましい。この非水溶媒を含む非水電解液と、リチウムイオンを吸収放出する炭素質物を含む負極とを備

えた非水電解液二次電池は、負極の界面のインピーダンスを大幅に低下させることができると共に、負極に金属リチウムが析出するのを抑制することができるため、負極の充放電効率を向上することができる。その結果、優れた大電流放電特性と、長寿命を実現しつつ、高温貯蔵時のガス発生を抑制して外装材の変形を抑えることができる。このように負極特性が改善されるのは、以下に説明するような作用によるものと推測される。前記二次電池においては、前記負極の表面にECによる保護皮膜が形成されるに加えて、VCによる薄くて、緻密な被膜が形成される。その結果、BLと負極との反応が更に抑えられるため、インピーダンスの低下及び金属リチウムの析出防止が達成されるものと考えられる。

【0051】

また、非水溶媒としては、前述した組成を有するものの代わりに、50体積%より多く、95体積%以下のBLに、EC及び芳香族化合物を添加した混合非水溶媒を用いても良い。前記芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル及びテルフェニルから選ばれる少なくとも1種類を挙げることができる。ECは、負極（例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの）の表面に付着して保護膜を形成し、負極とBLとの反応を抑制することができる。このとき、ECの体積比率は、前述したのと同様な理由により5～40体積%とすることが好ましい。また、ECの比率の更に好ましい範囲は、10～35体積%である。一方、前記芳香族化合物のベンゼン環は、負極（例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの）の表面に吸着しやすいため、負極とBLとの反応を抑制することができる。従って、50体積%より多く、95体積%以下のBL、EC及び芳香族化合物を含む非水溶媒を含有する非水電解液は、負極とBLとの反応を十分に抑えることができるため、二次電池の充放電サイクル特性を向上することができる。

【0052】

混合非水溶媒の成分としてDEC、MEC、PC、TFPCまたはVCが含有されると、負極とBLとの反応を更に抑制することができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。中でも、VCが好ましい。芳香族化合物、DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類から

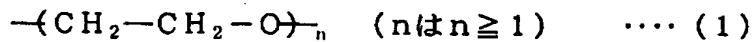
なる第3溶媒の添加量は、特に限定されるものではなく、この作用が生じるような量に設定される。但し、非水溶媒における前記第3溶媒の比率が10体積%を超えると、高温環境下で非水電解液が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になるか、あるいは非水電解液の粘度が高くなつてイオン導電率が低下する恐れがある。このため、非水溶媒における前記第3溶媒の体積比率は、10体積%以下とすることが望ましい。更に好ましい体積比率は、2体積%以下である。また、体積比率の下限値は、0.001体積%にすることが好ましく、更に好ましい下限値は0.05体積%である。

【0053】

4-3) 高分子材料

高分子材料は、非水溶媒中に溶解して高いリチウムイオン伝導性を維持しつつ、得られる非水電解液の粘度を向上させる。ポリアクリロニトリル(PAN)系、ポリアクリレート(PMMA)系、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)系、ポリ塩化ビニル(PVC)系、またはポリエチレンオキサイド(PEO)系等を使用することができるが、前述したように溶解させる非水溶媒の種類によって溶解量に対する粘度の向上度合いは異なり、非水溶媒としてBLを含有する有機溶媒を使用した場合には、式(1)で表される構造を含む高分子であるPEO系を使用することが好ましい。

【化3】



PEO系高分子は、BL中にわずかな量を溶解しただけで、得られる非水電解液の粘度を著しく高めることができたため、高分子材料による電解液中における電解質の移動を損なわずに済むだけでなく、非水電解液中に均一に存在するため、イオン伝導度をより向上することが可能である。

【0054】

PEO系高分子は、BLを含有する前述したような非水電解液に対して0.01重量%以上10重量%未満で存在することが好ましい。PEO系高分子の量を0.01重量%未満にすると、非水電解液が外装材から漏出する可能性が高くな

る。一方、PEO系高分子の量が10重量%以上になると、二次電池のリチウムイオン伝導度が著しく低下し、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる。またnの範囲は $2 \times 10^1 \leq n \leq 2 \times 10^6$ が好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^2 \leq n \leq 1 \times 10^6$ の範囲である。

【0055】

非水電解液の量は、電池単位容量100mA h当たり0.2~0.6gにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。非水電解液量を0.2g/100mA h未満にすると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができなくなる恐れがある。一方、非水電解液量が0.6g/100mA hを越えると、電解質量が多量になってフィルム製外装材による封止が困難になる恐れがある。非水電解液量のより好ましい範囲は、0.4~0.55g/100mA hである。

【0056】

高分子材料の平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ の範囲内にあることが好ましい。この範囲から外れると、少量の高分子材料の添加で非水電解液の粘性を高めることができなくなる恐れがある。

【0057】

このようにして、高分子化材料を添加することで、得られる電解液の粘度を7cp以上、30000cp以下とする。電解液の粘度が7cpよりも低いと外装材から電解液の液漏れが生じる恐れがあり、30000cpよりも高いとセパレータ中に電解液を含浸させることが困難になる。

【0058】

(5) 外装材

外装材は、金属層と、金属層の両面をコーティングした樹脂層とを有し、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材が用いられる。この外装材は、軽量するために電池重量当たりのエネルギー密度を高くすることができるものの、可撓性を有するために電極群または非水電解液から発生するガスにより変形しやすい。

【0059】

樹脂層は金属層の保護層として機能し、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等から形成することができる。金属層は水分を遮断する役割をなす。金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。金属層の両面に形成された樹脂層のうち、電池の外側に設けられた樹脂層は金属層の損傷を防止する役割をなす。この外側の樹脂層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、電池内側に設けられた樹脂層は、金属層が非水電解液により腐食されるのを防止する役割を担う。この内側の樹脂層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。

【0060】

外装材の厚さが0.5mmを超えると、電池の重量当たりの容量が低下する。外装材の厚さは0.3mm以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.25mm以下で、最も好ましくは0.15mm以下である。また、厚さが0.05mmより薄いと、変形や破損し易くなる。このため、厚さの下限値は0.05mmにすることが好ましい。更に好ましい下限値は0.08mmで、最も好ましい範囲は0.1mmである。

【0061】

外装材の厚さは、以下に説明する方法で測定される。すなわち、外装材の封止部を除く領域において、互いに1cm以上離れて存在する3点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、平均値を算出し、この値を外装材の厚さとする。なお、前記外装材の表面に異物（例えば、樹脂）が付着している場合、この異物を除去してから厚さの測定を行う。

【0062】

このようなりチウムイオン二次電池を組み立てた後、30℃～80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.5C以下の充電レートで初充電を施す。この条件での充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に30℃以上80℃以下の温度条件下に1時間～100時間程度保管して

もよい。ここで、1C充電レートとは公称容量 (A h) を1時間で充電するため必要な電流値である。

【0063】

初充電の温度を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。初充電温度が30°C未満であると、非水電解液の粘度が高いままるために非水電解液を正極、負極及びセパレータに均一に含浸させることができない、内部インピーダンスが増加し、また活物質の利用率が低下する。一方、初充電温度が80°Cを超えると、正極及び負極に含まれる接着剤が劣化する。

【0064】

初充電の充電レートを0.05~0.5Cの範囲にすることによって、充電による正極と負極の膨張を適度に遅くすることができるため、正極及び負極に非水電解液を均一に浸透させることができる。

[実施例]

(実施例1)

<正極の作製>

まず、リチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO_2 ; 但し、Xは0≤X≤1である) 粉末92重量%をアセチレンブラック3重量%、グラファイト3重量%及びエチレンプロピレンジエンモノマ粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、10cm²当たり10個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質アルミニウム箔(厚さが15μm)からなる集電体の両面に塗布した後、プレスすることにより電極密度が3.2g/cm³で、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。

【0065】

<負極の作製>

炭素質材料として3100°Cで熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維(繊維径が8μm、平均繊維長が18μm、平均面間隔(d002)が0.3360nm)の粉末を95重量%と、接着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量%とを混合し、これを銅箔(厚さが15μm)からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより電極密度が1.7g/cm³で、負極層が集電体

に担持された構造の負極を作製した。

【0066】

<セパレータ>

厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 120°C 、1.5時間での熱収縮が20%で、多孔度が55%のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。

【0067】

<非水電解液の調製>

エチレンカーボネート（EC）と γ -アブチロラクトン（BL）の混合溶媒（混合体積比率25:75）に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）を1.5モル/1溶解して非水電解液を調製した。その後非水電解液に対し0.7重量%である分子量500万のポリエチレンオキサイドを前記電解液に攪拌しながら添加し、非水電解液を調製した。

【0068】

<電極群の作製>

前記正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、前記負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し、電極群を作製した。

【0069】

アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ $90\text{ }\mu\text{m}$ のラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記電極群を前述した図3に示す積層面が袋の開口部から見えるように収納した。

【0070】

前記ラミネートフィルム内の電極群に前記非水電解液を電池容量1A h当たりの量が4.5gとなるように注入し、前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが3mm、幅が40mm、高さが70mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0071】

この非水電解液二次電池に対し、初充電工程として以下の処置を施した。まず、 45°C の高温環境下に2h放置した後、その環境下で0.2C(120mA)

で4.2Vまで定電流・定電圧充電を15時間行った。その後0.2Cで3.0Vまで放電し、さらに2サイクル目も1サイクル目と同様な条件で充電を行い、非水電解液二次電池を製造した。

【0072】

得られた非水溶媒二次電池の充放電サイクル特性を調べるために、45°Cで1Cレートでの4.2V定電流・定電圧の3時間充電と1Cレートの2.7V放電のサイクルを繰り返し300サイクル後の容量維持率を測定した。実施例1の電池の電池特性を表1に示す。なお、表1中の粘土(cP)は20°Cでの値である。

【0073】

(実施例2～実施例9)

電解液に添加する高分子の添加量、分子量、粘度を表1に示す如く変えた以外は実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。各実施例の電池の電池特性を表1に示す。

【0074】

(比較例1)

非水電解液にBLとECとの混合溶媒(体積比率75:25)に1.5モル/1のLiBF₄を溶解したものののみを用いる以外、実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例1の電池の電池特性を表1に示す。

【表1】

	分子量	添加量(重量%)	粘度(cP)	容量維持率(%)
実施例1	5×10^6	0.7	1100	85
実施例2	5×10^6	5	20000	90
実施例3	1×10^7	0.01	5000	88
実施例4	1×10^3	9	60	80
実施例5	3×10^3	0.05	7	50
実施例6	8×10^5	6	500	84
実施例7	9×10^7	0.9	30000	93
実施例8	1×10^6	0.1	700	85
実施例9	5×10^4	2	200	82
比較例1	-	-	6.6	15

表1から明らかなように、高分子を添加して電解液を高粘度にした非水溶媒を含有する非水電解液を備えた実施例1～9の二次電池は、45℃における300サイクル後の容量維持率を著しく向上できることがわかる。また、これら実施例1～9においてセル当たり300kgの荷重を印加してみたが、得られた非水電解液二次電池から非水電解液の漏出は確認されなかった。

(実施例10)

本実施例は、非水電解液の調製を除き、実施例1と同様の電池構成を使用したものである。

<非水電解液の調製>

エチレンカーボネート(EC)とγ-アブチロラクトン(BL)の混合溶媒(混合体積比率25:75)に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF4)を1.5モル/1溶解して非水電解液を調製した。その後非水電解液に対し1重量%である分子量400万のポリエチレンオキサイドを前記電解液に攪拌しながら添加し、非水電解液を調製した。

【0075】

この非水電解液は20℃において、せん断速度の増加に従って、その粘度は減

少した。すなわち、せん断速度が20 (S) の際の粘度は1000 (cP) となり、せん断速度が150 (S) の際の粘度は300 (cP) に減少していた。

【0076】

得られた非水溶媒二次電池における充放電サイクル前後の電池厚の変化率を調べるために、45°Cで2Cレートでの4.2V定電流・定電圧の3時間充電と1Cレートの3.0V放電のサイクルを繰り返し500サイクル後の電池の厚みを d_{500} として、電池の厚みの変化率 $(d_{500} - d_0) / d_0$ を測定した。容量維持率を測定した。実施例10の電池の変化率を表2に示す。

【0077】

(実施例11～実施例16)

電解液に添加する高分子の添加量は同様とし、分子量、粘度を表2に示す如く変えた以外は実施例8と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。各実施例の電池の電池特性を表2に示す。

(比較例2)

非水電解液にBLとECとの混合溶媒(体積比率75:25)に1.5モル/1のLiBF4を溶解したものののみを用いる以外、実施例10と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例2の電池の電池特性を表2に示す。

【表2】

	見かけの粘度(cP)	せん断速度(S ⁻¹)	平均分子量	$(d_{500} - d_0) / d_0$
実施例10	2000	150	4.0×10^6	4.1
実施例11	150	250	9.7×10^8	2.3
実施例12	7	1000	8.6×10^3	6.1
実施例13	50	500	4.5×10^4	5.4
実施例14	1000	100	6.2×10^7	3.3
実施例15	8000	70	7.1×10^5	3.4
実施例16	10000	20	3.4×10^6	2.1
比較例2	6.6	350	—	36

表2から明らかなように、高分子を添加して電解液を高粘度にした非水溶媒を

含有する非水電解液を備えた実施例10～16の二次電池は、45℃における500サイクル後の電池厚の変化率を著しく抑制できることがわかる。

(実施例17)

本実施例は、非水電解液の調製を除き、実施例1と同様の電池構成を使用したものである。

＜非水電解液の調製＞

エチレンカーボネート(EC)とγ-ブチロラクトン(BL)の混合溶媒(混合体積比率25:75)に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF4)を2.5モル/1溶解して非水電解液を調製した。その後非水電解質に対し0.5重量%である分子量700万のポリエチレンオキサイドを前記電解液に攪拌しながら添加し、非水電解質を調製した。

【0078】

＜電極群の作製＞

前記正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、前記負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し、電極群を作製した。アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ90μmのラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記電極群を前述した図3に示す積層面が袋の開口部から見えるように収納した。前記ラミネートフィルム内の電極群に前記非水電解質を電池容量1Ah当たりの量が4.5gとなるように注入し、前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが3mm、幅が40mm、高さが70mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0079】

この非水電解液二次電池に対し、初充電工程として以下の処置を施した。まず、45℃の高温環境下に2h放置した後、その環境下で0.2C(120mA)で4.0Vまで充電後、さらに0.05C(30mA)で4.2Vまで定電流・定電圧充電を15時間行った。その後0.2Cで3.0Vまで放電し、さらに2サイクル目も1サイクル目と同様な条件で充電を行い、非水電解液二次電池を製造した。

【0080】

得られた非水溶媒二次電池における充放電サイクル前後の電池厚の変化率を調べるために、25°Cで2Cレートでの4.2V定電流・定電圧の3時間充電と1Cレートの3.0V放電のサイクルを繰り返した。

【0081】

充放電前の電池抵抗を R_0 とし、500サイクル後での電池抵抗を R_{500} として、電池の抵抗変化率 $(R_{500} - R_0) / R_0$ を測定した。実施例17の電池抵抗変化率を表3に示す。

【0082】

(実施例18～実施例23)

電解液に添加する高分子の添加量は同様とし、分子量、イオン伝導度 σ (10^{-3} S/cm) と粘度 η (cP) の比 p を表3に示す如く変えた以外は実施例17と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。各実施例の電池の電池特性を表1に示す。

【0083】

(比較例3)

非水電解液にBLとECとの混合溶媒(体積比率75:25)に1.5モル/1のLiBF4を溶解したものののみを用いる以外、実施例17と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例3の電池の電池特性を表3に示す。

【表3】

	p	平均分子量	$(R_{500} - R_0) / R_0$
実施例17	0.02	7×10^6	2.1
実施例18	0.03	2.3×10^5	2.3
実施例19	0.002	5.5×10^7	1.4
実施例20	0.08	4.7×10^3	4.4
実施例21	0.009	3.8×10^6	1.9
実施例22	0.05	6.9×10^4	3.1
実施例23	0.0003	7.4×10^8	1.3
比較例3	3.3	—	10

表3から明らかなように、非水電解液でのイオン伝導度 σ ($10^{-3} \text{S}/\text{cm}$) と粘度 η (c p) の比 p ($p = \sigma / \eta$) が $p < 0.1$ である非水電解質を含有する非水電解液を備えた実施例17~23の二次電池は、25°Cにおける500サイクル後の電池抵抗の変化率を著しく抑制できることがわかる。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば、液漏れを抑制し、かつ、放電特性の高い非水電解液二次電池を提供することができる。さらに電解液の不均一性を抑制し、電極変化率が少ない非水電解液二次電池を提供することができる。また、電解液の不均一性を抑制し、電池抵抗変化率が少ない非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係わる第1の非水電解液二次電池の一例を示す断面図。

【図2】

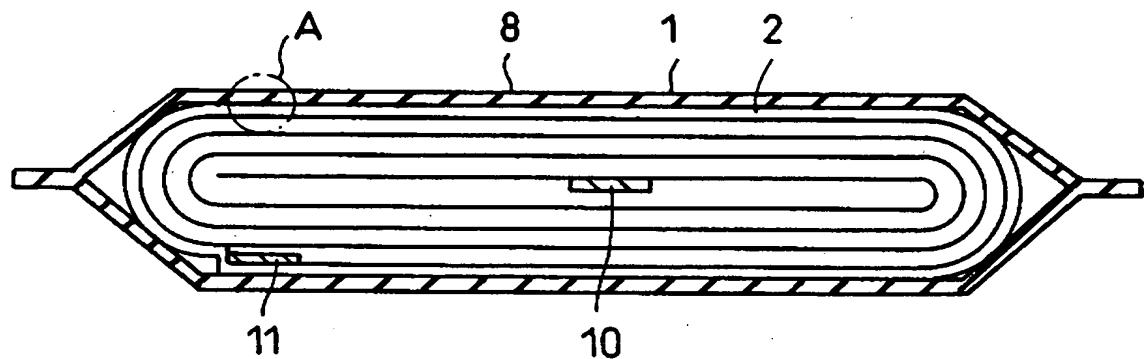
図1のA部を示す拡大断面図。

【符号の説明】

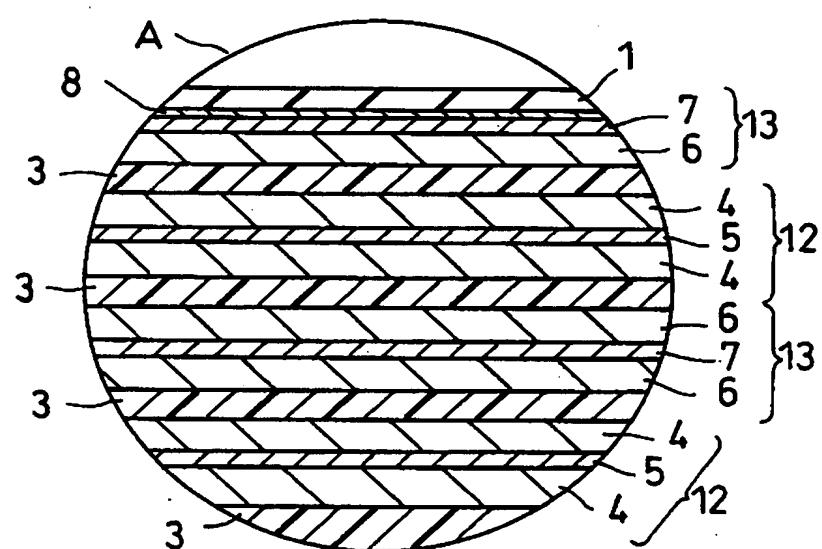
- 1 … 外装材
- 2 … 電極群
- 3 … セパレータ
- 4 … 正極層
- 5 … 正極集電体
- 6 … 負極層
- 7 … 負極集電体
- 8 … 接着層
- 1 2 … 正極
- 1 3 … 負極

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



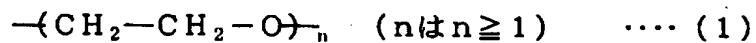
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電特性が高く、液漏れを抑制し電解液の均一性を高め、電極変化率が少なく電池抵抗を抑制できる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 ラーブチロラクトンを含有する非水溶媒と、前記溶媒中に添加された電解質とを有する非水電解液に、式(1)で表される構造を含む高分子材料0.01重量%以上10重量%未満を添加して、20℃における前記非水電解液の粘度が7cP以上30000cP以下の流体である非水電解液を非水電解液二次電池に使用する。

【化4】



【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-297422
受付番号	50101428831
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年10月 2日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003078
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目1番1号
【氏名又は名称】	株式会社東芝
【代理人】	申請人
【識別番号】	100081732
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリッド スクエア 東館4階 大胡・竹花特許事務所
【氏名又は名称】	大胡 典夫

【選任した代理人】

【識別番号】	100075683
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリッド スクエア 東館4階 大胡・竹花特許事務所
【氏名又は名称】	竹花 喜久男

【選任した代理人】

【識別番号】	100084515
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリッド スクエア 東館4階 大胡・竹花特許事務所
【氏名又は名称】	宇治 弘

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名 株式会社東芝